# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

CLIPPEDIMAGE= JP410284231A

PAT-NO: JP410284231A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10284231 A

TITLE: CERAMIC HEATER AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: October 23, 1998

INVENTOR-INFORMATION: NAME SUZUKI, HIROBUMI SHIRAI, MAKOTO

KOBAYASHI, MASAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME DENSO CORP COUNTRY N/A

APPL-NO: JP09092413

APPL-DATE: April 10, 1997

INT-CL (IPC): H05B003/42;H05B003/14

#### ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To braze an external lead portion with a power closing

lead wire excellently using brazing material made of Cu or a Cu alloy material

in a ceramic heater provided with a heater portion and an inner lead portion

inside a ceramic body and the external lead portion made of at least one kind

among W, MO, Re on the surface of the ceramic body.

SOLUTION: A ceramic heater is provided with a heater portion 2 made of  $\mbox{W}$ , a

lead portion 3, and an inside electrode 6 inside a ceramic body 4, and an

outside electrode 7 made of W on the surface of the ceramic body 4. Therein, a

first plating layer 81, which is made of Ni of 99 wt.%-B wt.% which can be

combined with W and is solid soluble with Cu is formed on the surface of the outside electrode 7, and the first plating layer 81 and a power closing lead wire 5 are brazed together by a brazing material 82 made of Cu so that the outside electrode 7 and the first plating layer 81 are combined together, and the first plating layer 81 and the brazing material 82 are solid dissolved together.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

#### (19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

#### (11)特許出願公開番号

### 特開平10-284231

(43)公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別配号

FΙ

H 0 5 B 3/42 3/14

H05B 3/42

3/14

В

#### 審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 8 頁)

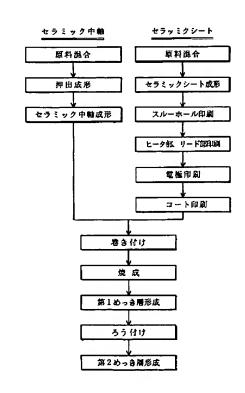
(21) 出願番号	特願平9-92413	(71) 出顧人 000004260
		株式会社デンソー
(22)出顧日	平成9年(1997)4月10日	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
		(72)発明者 鈴木 博文
		爱知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
		社デンソー内
		(72)発明者 白井 誠
		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
		社デンソー内
		(72)発明者 小林 正幸
		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
		社デンソー内
		(74)代理人 弁理士 伊藤 洋二
		CONTRACT DE TE

#### (54) 【発明の名称】 セラミックヒータおよびその製造方法

#### (57)【要約】

【課題】 セラミック体内部にヒータ部および内部リード部を備え、セラミック体表面に、W、Mo、Reの少なくとも1種類からなる外部リード部を備えたセラミックヒータにおいて、外部リード部と電力投入用リード線とを、CuまたはCu合金材料からなるろう材にて良好にろう付け可能とする。

【解決手段】 セラミック体4内部に、Wからなるヒータ部2、リード部3、および内側電極6を備え、セラミック体4表面に、Wからなる外側電極7を備えるセラミックヒータにおいて、Wと化合可能で、かつ、Cuと固溶可能なNi99wt%-Bwt%からなる第1めっき層81を、外側電極7の表面に形成し、この第1めっき層81と電力投入用リード潜5とを、Cuからなるろう材82にてろう付けすることにより、外側電極7と第1めっき層81とが化合し、かつ、第1めっき層81とろう材82とが固溶する。



1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック材料からなるセラミック体(4)と、

前記セラミック体(4)内部に設けられるヒータ部(2)と、

前記セラミック体(4)内部に設けられ、前記ヒータ部(2)に電気的に接続される内部リード部(3、6、422)と、

前記セラミック体(4)表面に設けられるとともに、前記内部リード部(3、6、422)と電気的に接続され、W、Mo、Reの少なくとも1種類からなる第1導電材料にて構成された外部リード部(7)と、

前記外部リード部(7)の表面に形成され、前記第1導電材料と化合または固溶可能で、かつ、CuまたはCu 合金材料と化合または固溶可能な第2導電材料からなる 外部リード部被覆層(81)と、

CuまたはCu合金材料からなるろう材(82)にて前記外部リード部被覆層(81)とろう付けされる電力投入用リード部(5)とを備え、

前記外部リード部被覆層(81)と前記外部リード部(7)、および、前記外部リード部被覆層(81)と前記ろう材(82)とが化合または固溶していることを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項2】 前記外部リード部被覆層(81)と前記電力投入用リード部(5)とをろう付けするときに、前記外部リード部被覆層(81)と前記外部リード部

(7)、および、前記外部リード部被覆層(81)と前記ろう材(82)とが化合または固溶することを特徴とする請求項1に記載のセラミックヒータ。

【請求項3】 前記外部リード部被覆層(81)の平均 30 厚さは8μm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のセラミックヒータ。

【請求項4】 前記外部リード部被覆層(81)の平均 厚さは4μm以下であることを特徴とする請求項3に記 載のセラミックヒータ。

【請求項5】 前記外部リード部被覆層(81)はNi、Ni合金材料、Au、Ptのいずれか1つからなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1つに記載のセラミックヒータ。

【請求項6】 前記ろう材(82)の表面には、Cuま 40 たはCu合金材料よりも耐熱性に優れる第3導電材料からなるろう材被覆層(83)が形成されていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1つに記載のセラミックヒータ。

【請求項7】 前記ろう材被覆層(83)は、Ni、Ni Ai合金材料、Pt、Auのいずれか1つからなることを特徴とする請求項6に記載のセラミックヒータ。

【請求項8】 前記セラミック体(4)は断面円状の棒形状であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1つに記載のセラミックヒータ。

2

【請求項9】 前記セラミック体(4)は板形状である ことを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1つに記 載のセラミックヒータ。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれか1つに記載のセラミックヒータの製造方法であって、

前記外部リード部 (7)の表面に前記外部リード部被覆層 (81)を形成する工程と、

この工程の後、前記ろう材(82)にて前記外部リード部被覆層(81)と前記電力投入用リード部(5)とを10 ろう付けする工程とを包含することを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

【請求項11】 請求項8に記載のセラミックヒータの 製造方法であって、

断面円状の棒形状のセラミック中軸(41)の表面、および、板状のセラミックシート(42)の一面(42a)の少なくとも一方に、前記ヒータ部(2)および前記内部リード部(3、6、422)を設ける第1工程と、

前記第1工程の後、前記セラミックシート(42)の前記一面(42a)を内側にして、前記セラミックシート(42)を前記セラミック中軸(41)の表面に巻き付ける第2工程と、

前記セラミックシート (42) の他面 (42b) に前記 外部リード部 (7) を設ける第3工程と、

前記第2工程および前記第3工程の後、前記セラミックシート(42)と前記セラミック中軸(41)とを一体的に焼成する第4工程とを包含することを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

【請求項12】 請求項9に記載のセラミックヒータの 製造方法であって、

板状の第1セラミックシート(43)の一面(43a)、および、板状の第2セラミックシート(44)の一面(44a)の少なくとも一方に、前記ヒータ部(2)および前記内部リード部(3、6、422)を設ける第1工程と、

前記第1工程の後、前記両セラミックシート(43、44)の前記一面(43a、44a)同志が対向するように、前記両セラミックシート(43、44)を積層する第2工程と、

前記両セラミックシート(43、44)の前記一面(4 3a、44a)以外の面(4a)に前記外部リード部 (7)を設ける第3工程と、

前記第2工程および前記第3工程の後、前記両セラミックシート(43、44)を一体的に焼成する第4工程とを包含することを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素センサ等に設 50 けられるセラミックヒータに関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来、特開平8-148260号公報には、セラミック体の内部に、発熱部と、この発熱部と電気的に導通する内部リード部とを備え、セラミック体の表面に、内部リード部と電気的に導通する外部リード部を備え、この外部リード部に電力投入用リード線をろう付けしたセラミックヒータが提案されている。

【0003】そして、ろう付け時に用いるろう材には、セラミックヒータの使用環境における冷熱差による熱応力を良好に吸収可能な硬度を有し、かつ、耐マイグレー 10ション性を有する材料として、Cuが用いられている。また、外部リード部は、セラミック体との接合性に優れる材料として、Wから構成されている。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】ところが、Cuからなるろう材は、Wからなる外部リード部との接合性がさほど優れておらず、セラミックヒータの組付時等の外的衝撃により、外部リード部と電力投入用リード線との接合が破壊される恐れがあった。すなわち、ろう付け時において、CuはW粒子間の微少隙間にくさび状にささるだ20けであり、化合も固溶もしないため、この接合強度がWの粒径や表面状態によって大きく変化してしまい、ろう材と外側リード部との接合性がさほど優れないのである。

【0005】本発明は上記問題に鑑みてなされたもので、セラミック体内部に、ヒータ部と、このヒータ部に電気的に接続される内部リード部とを備え、セラミック体表面に、W、Mo、Reの少なくとも1種類からなる外部リード部を備えたセラミックヒータにおいて、外部リード部とリード線とを、CuまたはCu合金材料から30なるろう材にて良好にろう付け可能とすることを目的とする。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明では、外部リード部を構成する材料(つまり、W、Mo、Reの少なくとも1種類からなる第1導電材料)と化合または固溶可能で、かつ、CuまたはCu合金材料と化合または固溶可能な第2導電材料からなる外部リード部被覆層(81)を、外部リード部(7)の表面に形成し、この外部リード部被覆層(81)と電 40力投入用リード部(5)とを、CuまたはCu合金材料からなるろう材(82)にてろう付けしており、外部リード部(7)と外部リード部被覆層(81)、および、外部リード部被覆層(81)とろう材(82)が、化合または固溶している。

【0007】このような手段によれば、外部リード部 (7)と外部リード部被覆層(81)との接合強度、および、外部リード部被覆層(81)とろう材(82)との接合強度が常に良好に得られ、外部リード部(7)と外部リード線(5)とが良好に固定される。なお、上記

4

ろう付けは高温な環境(例えば1500~1600℃)で行なわれるので、このろう付け時において、上記化合または固溶を行なうとよい。これによれば、上記化合または固溶を行なうための特別な手段が別に必要ないので好ましい。

【0008】上記第2導電材料としては、Ni、Ni合金材料、Pt、Au等が挙げられ、このNi合金材料としては、Ni-B合金材料(例えばNi99wt%-B1wt%)やNi-P合金材料等が挙げられる。また、Cu合金材料とはCuを60wt%以上含むもののことであり、Cuへの添加材料としては、Au、Pd、Ni等が挙げられる。

【0009】また、Ni、Ni合金材料、Pt、Au等 は、W、Mo、Reよりも耐熱性に優れているので、N iやNi合金材料からなる外部リード部被覆層(81) によれば、外部リード部(7)の耐熱性を確保できる。 ここで、上記化合または固溶は高温な環境で行なわれる が、このとき、外部リード部被覆層(81)の平均厚さ に比例して、外部リード部被覆層(81)とろう材(8 2) との化合または固溶の範囲が広くなる。そして、こ の範囲が、外部リード部被覆層(81)とセラミック体 (4)との界面まで達すると、外部リード部被覆層(8) 1)とセラミック体(4)との接合強度が低下してしま う。この接合強度が低下すると、セラミックヒータの組 付時等における物理的外力や、セラミックヒータの使用 中における熱応力等が加わることにより、外部リード部 (7)がセラミック体(4)から剥がれることがある。 【0010】そして、後述する実験によれば、外部リー ド部被覆層(81)の平均厚さが8µm以上である場 合、外部リード部(7)とセラミック体(4)との接合 強度が低下することが確認されている。従って、外部リ ード部被覆層(81)の平均厚さを8μm以下とするの が好ましい。また、後述する実験によれば、外部リード 部被覆層(81)の平均厚さが4μm以下であれば、外 部リード部(7)とセラミック体(4)との接合強度が 保たれることが確認されている。よって、外部リード部 被覆層(81)の平均厚さを4μm以下とするのが好ま

【0011】また、外部リード部被覆層(81)の上記した効果を良好に発揮させるために、この外部リード部被覆層(81)の平均厚さを2μm以上とするのが好ましい。ここで、セラミックヒータのろう付け部近傍が、例えば600℃程度に高温である場合、Cuからなるろう材(82)が腐食して、このセラミックヒータを使用するにつれて、外部リード線(5)と外部リード部(7)との間の抵抗が大幅に大きくなったり、外部リード線(5)と外部リード部(7)との接合が損傷する恐れがある。

の接合強度が常に良好に得られ、外部リード部(7)と 【0012】これに対して本発明では、CuまたはCu 外部リード線(5)とが良好に固定される。なお、上記 50 合金材料よりも耐熱性に優れる第3導電材料からなるろ

う材被覆層(83)を、ろう材(82)の表面に設けて いる。これによれば、ろう材被覆層(83)により、ろ う材(82)を腐食性雰囲気から保護することができ、 ろう材 (82)の耐腐食性が得られるので、上記抵抗の 増大や上記接合の損傷といった恐れは抑制される。

【0013】なお、上記第3導電材料としては、Niや Ni合金材料等が挙げられ、このNi合金材料として は、Ni-B合金材料 (例えばNi99wt%-B1w t%) やNi-P合金材料等が挙げられる。このろう材 被覆層(83)の上記した効果を良好に発揮させるため 10 に、この外部リード部被覆層(81)の平均厚さを2μ m以上とするのが好ましい。また、ろう材被覆層(8 3)を形成する際のコスト面からみて、ろう材被覆層 (83)の平均厚さは8µm以下とするのが好ましい。 【0014】そして、外部リード部被覆層(81)やろ う材被覆層(83)は、製造上無電解めっきにて行なう ことが好ましく、この無電解めっきが可能な材料とし て、Ni-B合金材料やNi-P合金材料が挙げられ る。なお、ろう付け時やセラミックヒータの使用時等の 高温な環境において、Ni-P合金材料では、PがNi 20 をもろくするようにはたらく恐れがあるため、Ni-B 合金材料を用いるのが好ましい。

【0015】上記したセラミック体(4)としては、断 面円状の棒形状のものや、板形状のものが挙げられる。 本発明のセラミックヒータの製造方法は、外部リード部 (7)の表面に外部リード部被覆層(81)を形成する 工程と、この工程の後、ろう材(82)にて外部リード 部被覆層(81)と電力投入用リード部(5)とをろう 付けする工程とを包含している。

【0016】また、セラミック体(4)が断面円状の棒 30 形状である場合の製造方法は、断面円状の棒形状のセラ ミック中軸(41)の表面、および、板状のセラミック シート (42) の一面 (42a) の少なくとも一方に、 前記ヒータ部(2)および前記内部リード部(3、6、 422)を設ける第1工程と、この第1工程の後、セラ ミックシート(42)の一面(42a)を内側にして、 セラミックシート(42)をセラミック中軸(41)の 表面に巻き付ける第2工程と、セラミックシート(4) 2)の他面(42b)に外部リード部(7)を設ける第 3工程と、第2工程および第3工程の後、セラミックシ 40 ート(42)とセラミック中軸(41)とを一体的に焼 成する第4工程とを包含している。なお、第3工程は、 第1工程の前に行なってもよいし、第1工程と第2工程 の間に行なってもよい。

【0017】また、セラミック体(4)が板形状である 場合の製造方法は、板状の第1セラミックシート(4 3) の一面(43a)、および、板状の第2セラミック シート(44)の一面(44a)の少なくとも一方に、 ヒータ部(2)および内部リード部(3、6、422) を設ける第1工程と、この第1工程の後、両セラミック 50 に、ヒータ部2側は排気管101内に配置され、リード

シート (43、44) の一面 (43a、44a) 同志が 対向するように、両セラミックシート(43、44)を 積層する第2工程と、両セラミックシート(43、4 4)の一面(43a、44a)以外の面(4a)に外部 リード部(7)を設ける第3工程と、第2工程および第 3工程の後、両セラミックシート(43、44)を一体 的に焼成する第4工程とを包含している。なお、第3工 程は、第1工程の前に行なってもよいし、第1工程と第 2工程の間に行なってもよい。

#### [0018]

【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示す実施形態 について説明する。

(第1の実施形態)図1は、本発明を、車両の排気管1 01内を流れる排気ガス中の酸素濃度を検出する酸素濃 度検出器100に適用したものである。酸素濃度検出器 は、ジルコニア等の酸素イオン電動性固体電解質からな るコップ状の検出素子33を備え、この検出素子33の 内外面のそれぞれに、多孔質白金電極を有している。こ の検出素子33は、酸素濃淡電池の原理により排気ガス 中の酸素濃度を検出するものである。また、検出素子3 3はある程度加熱されていないと、正確に酸素濃度を検 出できないため、この検出素子33の内部にセラミック ヒータ1を装着することにより、この検出素子33の未 加熱時(例えば、排気ガス温度が低いエンジン始動直 後)において、検出素子33を加熱している。

【0019】検出素子33は、筒状で金属製のハウジン グ24内に収容されており、このハウジング24は、ネ ジ部23により排気管101に装着されている。そし て、ハウジング24の一端側に装着されるコップ状の金 属カバー21により、検出素子33の底部31側が覆わ れている。この金属カバー21は排気管101内に配置 され、この金属カバー21には、図1中矢印方向に流れ る排気ガスを内部へ導入する排気ガス導入口25が形成 されている。

【0020】次に、セラミックヒータ1について説明す る。図2および図3に示すように、セラミックヒータ1 は、通電により発熱するヒータ部2と、このヒータ部2 に電気的に接続されるリード部(内部リード部)3と、 このリード部3に電気的に接続される内側電極(内部リ ード部)6とを、セラミック体4の内部に備えている。 そして、セラミック体4の外周面には、内側電極6に対 向するように外側電極7が形成されるとともに、内部の ヒータ部2に電力を供給するための電力供給用リード線 5が外側電極7に接合されている。

【0021】ここで、セラミック体4は、Al2 O3 等 のセラミック材料からなり、ヒータ部2、リード部3、 内側電極6、および、外側電極7はWからなり、リード 線5はNiからなる。リード部3は、抵抗値を下げるた めに線状に複数本形成してなる。また、図1に示すよう

線5側は排気管101外に配置されている。

【0022】図3に示すように、セラミック体4は、セラミック中軸41と、このセラミック中軸41の外周面に巻き付けられるセラミックシート42とから構成されており、セラミックシート42の一面42aに、ヒータ部2、リード部3、および、内部電極6を形成し、セラミックシート42の他面42bに外側電極7(図2(a)参照)を形成した後、このセラミックシート42を中軸41に巻き付け、これらを一体的に焼成してい

る。この製造方法については後で詳しく説明する。 【0023】また、図2(b)に示すように、セラミックシート42のうち、内側電極6と外側電極7との間には、スルーホール421が形成されており、このスルーホール421には、Wからなるスルーホール充填部(内部リード部)422が形成されている。このスルーホール充填部422により、内側電極6と外側電極7とが電気的に接続される。

【0024】そして、外側電極7の表面には、Ni99 wt%-B1wt% (第2導電材料)からなる第1めっき層 (外部リード部被覆層) 81が形成されており、こ 20の第1めっき層81の表面と、リード線5の端部とが、Cuからなるろう材82にてろう付けされている。さらに、ろう材82の表面、第1めっき層81の表面、および、リード線5の端部表面には、Ni99%-B1% (第3導電材料)からなる第2めっき層 (ろう材被覆層) 83が形成されている。なお、第1めっき層81の平均厚さは4μm、第2めっき層82の平均厚さは8μm、ろう材82の平均厚さは、第1、第2めっき層81、82よりも大幅に大きく、数百μm程度である。

【0025】次に、上記セラミックヒータ1の製造方法 30を図4に基づいて説明する。まず、Al2 O3 粉末を95%に対して、CaO粉末、MgO粉末、SiO2粉末を合わせて5%の割合で混合してセラミック粉末を用意し、この粉末に対して、有機バインダ、有機溶剤を混合してスラリ状とする(図4中原料混合工程)。

【0026】このスラリを厚さ0.3mmにシート成形し、さらに、所望の大きさ(例えば72mm×9mm)に切り出すことにより、セラミックシート42を成形する(図4中セラミックシート成形工程)。このセラミックシート42に対して、スルーホール421を形成し、このスルーホール421内部に導電性ペーストを印刷により充填する(図4中スルーホール印刷工程)。その後、上記セラミックシート42の一面42aに、Wペースト(W粉末と有機溶剤とを混合したもの)を用いて、ヒータ部2およびリード部3のパターンをスクリーン印刷する(図4中ヒータ部、リード部印刷工程)。

【0027】その後、Wペーストを用いて、セラミックシート42の一面42aに内側電極6のパターンを、他面42bに外側電極7のパターンを、両面印刷する(図4中電極印刷工程)。その後、ヒータ部2、リード部

3、および、内側電極6を全て覆うように、セラミックシート42と同一原料からなる混合物をペースト化したものをコート印刷する(図4中コート印刷工程)。【0028】次に、上記したセラミック粉末と水溶性バインダを混合してスラリ状とし(図4中原料混合工程)、このスラリを押出成形により直径3mmの丸棒を成形し(図4中押出成形工程)、この丸棒を長さ72mmに切断して、セラミック中軸41を成形する(図4中セラミック中軸成形工程)。その後、セラミック中軸4101の表面に、セラミックシート42の一面42aを内側にしてこのシート42を巻き付けて一体化し(図4中巻き付け工程)、この一体物を、窒素一水素雰囲気、温度1500~1600℃において1時間焼成し(図4中焼成工程)、セラミック体4とする。

【0029】なお、図2(a)は、焼成後における状態を示し、図3は、焼成前における状態を示すものであるが、ヒータ部2、リード部3、内側電極6、外側電極7等は、焼成前と焼成後とで、同じ符号を用いて説明している。次に、第1めっき層81を形成する第1めっき層形成工程(図4参照)として、まず、セラミック体4を、70℃のアルカリ洗浄液(日本カニゼン社製 K-100)にて10分洗浄して、外側電極7表面の酸化膜を除去する。その後、このセラミック体4を純水および塩酸にて洗浄してから、室温程度の活性化液(日本カニゼン社製 レッドシューマ)に5分間浸漬して、外側電極7表面にパラジウムイオンを付与する。

【0030】その後、このセラミック体4を純水、塩酸、湯(80℃)にて洗浄してから、60℃のめっき液(日本カニゼン社製 SB-55 Ni99%-B1%)に15分間浸漬して、外側電極4表面にNi99%-B1%を2~4μm析出させて、第1めっき層81を形成する。次に、外側電極7にリード線5の端部をろう付けするろう付け工程(図4参照)として、上記めっき層81が形成されたセラミック体4を純水、湯(80℃)にて洗浄した後、直径0.4mm、長さ4mmのCu100%からなるろう材を、外側電極7とリード線5(直径0.6mm)の端部との間に設置した状態で、接着別にて仮組付けする。その後、上記仮組付け体を、1050~1100℃の真空炉内に設置して、外側電極7と端部とがろう材82にて接合される。

【0031】次に、第2めっき層83を形成する第2めっき層形成工程(図4参照)として、まず、セラミック体4を、70℃のアルカリ洗浄液(日本カニゼン社製K-100)にて10分洗浄して、外側電極7表面の酸化膜を除去する。その後、このセラミック体4を純水および塩酸にて洗浄してから、室温程度の活性化液(日本カニゼン社製レッドシューマ)に5分間浸漬して、外側電極7表面にパラジウムイオンを付与する。

【0032】その後、このセラミック体4を純水、塩 50 酸、湯(80℃)にて洗浄してから、60℃のめっき液 (日本カニゼン社製 SB-55 Ni99%-B1%)に30分間浸漬して、外側電極4表面にNi99%-B1%を4~6μm析出させて、第2めっき層82を形成する。本実施形態によれば、ろう付け時の高温環境(例えば1050~1100℃)において、外側電極7と第1めっき層81とが化合し、かつ、第1めっき層81とろう材82とが固溶するので、外側電極7とリード線5とを良好にろう付けできる。

【0033】また、Ni99%-B1%は、Wよりも耐熱性に優れているので、Ni99%-B1%からなる第 10 1 かっき層81によれば、外側電極7の耐熱性を確保できる。ここで、セラミックヒータ1の作動時(エンジン始動直後)は、ヒータ部2の発熱により、ろう付け部近傍が例えば300℃程度となり、排気ガス温度がある程度上昇してセラミックヒータ1を停止したとき(エンジン定常作動時)は、排気管101からの熱の影響により、ろう付け部近傍が例えば600℃程度となる。これに対して本発明では、ろう材82よりも耐熱性に優れるNi99%-B1%からなる第2めっき層83を、ろう材82の表面に設けているので、ろう材82の耐腐食性 20 を保つことができる。

【0034】次に、第1めっき層81の平均厚さと、外側電極7の接合強度との関係に関する実験について説明する。まず、第1めっき層81の平均厚さを2μm、4μm、8μmとして、第2めっき層83を形成しないセラミックヒータを、それぞれ図5に示すグラフ中のプロットに対応する数だけ用意した。そして、セラミック体4を治具にて固定した状態で、セラミック体4から垂直的に離れる方向にリード線5を所定の力で引っ張ったときの引張強度(N)を測定した。なお、リード線5部位30が切断されたものをグラフ中白抜きで示し、リード線5部位が切断される前に外側電極7がセラミック体4から剥がれたものをグラフ中黒塗りで示した。

【0035】そして、リード線5部位が切断されたものは、外側電極7とセラミック体4との接合強度が良好であると判断し、外側電極7がセラミック体4から剥がれたものは、外側電極7とセラミック体4との接合強度が弱いと判断した。この結果、第1めっき層81の平均厚さが8μm以上に関しては、接合強度の弱いものが存在し、第1めっき層81の平均厚さが4μm以下であれば、外側電極7とセラミック体4との接合強度を良好に保つことができることがわかった。

【0036】なお、本実施形態では、上述のようなNi合金材料により実験を行なったが、Ni、Pt、Auについて同じ実験を行なっても、同様の結果が得られることが本発明者の経験からわかっているので、請求項においては、Ni、Pt、Auについても、第1めっき層81の平均厚さが8μm以下であることが好ましく、さらには4μm以下であることが好ましいとしている。

【0037】(第2の実施形態)本実施形態では、図6 50 グラフである。

10

に示すように、セラミックヒータ1を平板タイプとした ものである。このセラミックヒータ1のセラミック体4 は、図7に示すように、2枚の第1、第2セラミックシ ート43、44から構成されている。そして、第2セラ ミックシート44の一面44aにヒータ部2、リード部 3、および内側電極6を配置した後、第2セラミックシ ート44の一面44aと第1セラミックシート43の一 面43aとが対向するように、両セラミックシート4 3、44を積層し、さらに、セラミック体4の側面4a に、外側電極7を形成した後、一体的に焼成している。 【0038】なお、内側電極6の緑部がセラミックシー ト43の縁部に沿うように形成されており、内側電極6 の縁部と外側電極7とが電気的に接続されている。そし て、外側電極7の表面に第1めっき層81を形成した 後、上記第1の実施形態と同様にして第1めっき層81 表面にリード線5をろう付けし、さらに、上記第1の実 施形態と同様にして、リード線5の端部表面、ろう材 (図示せず)の表面、および、第1めっき層81の表面 に、第2めっき層(図示せず)を形成している。

【0039】なお、本実施形態では、セラミックシート 43、44を72mm×9mmとしており、このシート 43、44の形成方法や、ヒータ部2等の印刷方法等 は、上記第1の実施形態で述べたものに準じる。

(他の実施形態)上記したセラミック体4の形状に限定されることはなく、例えば、図3において、外側電極7およびスルーホール充填部422を廃止し、さらに、スルーホール421よりも大きな接合用窓をセラミックシート42に形成し、この接合用窓において、本発明のろう付けを行なうようにしてもよい。

図 【0040】また、第1の実施形態におけるセラミック 体4の製造工程において、セラミック中軸41表面にヒータ部2およびリード部3を形成してもよい。また、セラミック中軸41表面にセラミックシート42を巻き付けてから、外部電極7を印刷し、その後、焼成してもよい。また、第2の実施形態におけるセラミック体4の製造工程において、セラミックシート43、44を積層する前に、外部電極7を印刷してもよい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係わる酸素濃度検出 装置の断面図である。

【図2】(a)は、第1の実施形態に係わるセラミック ヒータの概略的な斜視図、(b)は(a)のA-A断面 図である。

【図3】第1の実施形態に係わるセラミックヒータの展開図である。

【図4】第1の実施形態に係わるセラミックヒータの製造工程説明図である。

【図5】第1の実施形態に係わるセラミックヒータにおける第1めっき層の平均厚さと引張強度との関係を示すグラフである

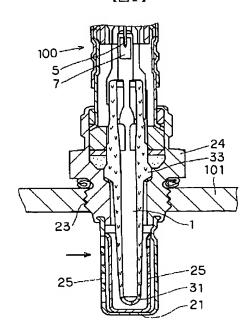
1 1

【図6】第2の実施形態に係わるセラミックヒータの概略的な斜視図である。

【図7】第2の実施形態に係わるセラミックヒータの展開図である。

【符号の説明】

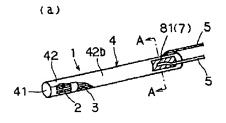
【図1】



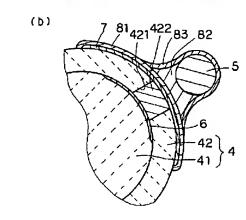
4…セラミック体、2…ヒータ部、3…リード部(内部 リード部)、6…内側電極(内部リード部)、7…外側 電極(外部リード部)、422…スルーホール充填部 (内部リード部)、81…第1めっき層(外部リード部 被覆層)、5…リード線、82…ろう材。

12

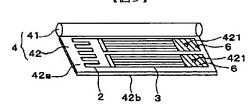
【図2】



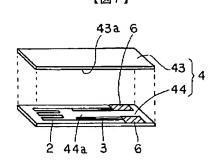
2:ヒータ部 5:リード線 81:第1めっき圏 8:リード部 6:内側電極 82:ろう材 4:セラミック体 7:外側電極 422:スルーホール充填部



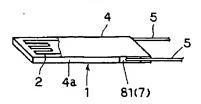
【図3】



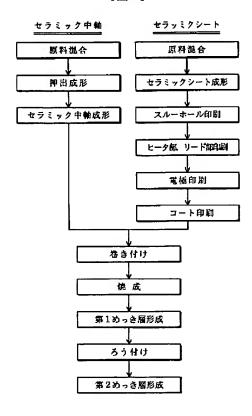
【図7】



【図6】



【図4】



#### 【図5】

